

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000154327 A**

(43) Date of publication of application: **06.06.00**

(51) Int. Cl.

C08L101/16
G03G 9/087
G03G 9/09

(21) Application number: **11255916**

(22) Date of filing: **09.09.99**

(30) Priority: **14.09.98 JP 10259642**

(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**

(72) Inventor: **IKEDA ISATO**
URASHIMA NOBUAKI
ANDO NOBUYUKI

(54) POLYMER GRAFTED ON CARBON BLACK AND ITS USE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer grafted on carbon black having a high carbon content and an excellent dispersibility by grafting a polymer chain onto the surface of a carbon black having a specified upper limit value of specific surface area.

SOLUTION: The polymer chain is grafted onto the surface of a carbon black having 2120 m²/g specific surface area. For example, preferably (A) 100 pts.wt. carbon black having 2120 m²/g specific surface area and 270

ml/100 g dibutylphthalate oil absorption and (B) 5-100 pts.wt. polymer having a group capable of reacting with a functional group on the surface of the component A are heated, stirred and reacted in a liquid dispersive medium to form the objective polymer. Preferably the component B is a block-type or graft-type polymer consisting of a segment having a group capable of reacting with the functional group on the surface of the component A and a segment having a different structure from the above segment. The objective polymer is useful as a toner for electrostatic charge development.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154327

(P2000-154327A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 L 101/16

C 0 8 L 101/00

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 1

9/09

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255916

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(31) 優先権主張番号 特願平10-259642

(32) 優先日 平成10年9月14日 (1998.9.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 浦島 伸晃

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 安道 信行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 カーボンブラックグラフトポリマーおよびその用途

(57) 【要約】

【課題】 高いカーボン含有量を有しかつ分散性に優れたカーボンブラックグラフトポリマーを提供することを目的とするものである。

【解決手段】 比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマー。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 2】 比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下でかつジブチルフタレートに対する吸油量が $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下であるカーボンブラック 100 重量部に対し、当該カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する反応性基を有するポリマー 5～100 重量部を加熱反応させることによって得られたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 3】 前記加熱反応が、前記カーボンブラックと前記ポリマーを溶融混練することで行われるものである請求項 2 に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 4】 前記加熱反応が、前記カーボンブラックと前記ポリマーとを液状分散媒体の存在下に加熱撹拌することにより行われるものである請求項 2 に記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 5】 比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるカーボンブラック 100 重量部に対し、当該カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する反応性基を有するセグメント (A) および前記セグメントとは異なる構造のセグメント (B) とからなるブロックもしくはグラフト型のポリマー 5～100 重量部を、液状分散媒体の存在下に加熱撹拌することにより得られたものであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載のカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーを、樹脂、ゴム、および溶剤からなる群から選ばれてなるマトリックス中に分散させてなることを特徴とするカーボンブラックの高度分散体。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーを含有してなることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項 8】 トナー総重量に対する前記カーボンブラック含有率が 12～35 重量%である請求項 7 に記載の静電荷現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボンブラックグラフトポリマーに関するものである。詳しく述べると本発明は、水、有機溶剤あるいは有機高分子などの種々の物質に対する分散性が改良された高カーボン含有量を有するカーボンブラックグラフトポリマーに関するものである。

【0002】 本発明はさらに、前記カーボンブラックグラフトポリマーを用いてなる静電荷現像用トナー、その他のカーボンブラックグラフトポリマー含有製品に関す

るものである。

【0003】

【従来の技術】 カーボンブラックは、着色性、導電性、耐候性、耐薬品性等に優れるため、例えば樹脂やゴム製品の着色剤、補強剤および充填剤等種々の目的で幅広く使用されている。カーボンブラックは、その形状が粉状または粒状のため、単独で使用されていることが少なく、通常、ゴムや樹脂等の固状の基材または水や溶剤等の液体に均一に分散されてその特性を発揮する。

【0004】 しかし、カーボンブラックは、その一次粒子径がサブミクロン以下である微粒子であるが、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水および有機溶剤等との親和性が弱いために、通常の混合または分散条件では、均一に混合または分散することが極めて困難であった。

【0005】 この問題を解決するために、カーボンブラックの表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固体状または液状の媒体との親和力を高めることにより、カーボンブラック微粒子を均一に混合または分散する方法が数多く検討されている。

【0006】 例えば、(1) 重合性単量体をカーボンブラック共存下に重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性単量体の種類を適当に選択することにより、親水性および/または親油性を適宜変えることができるため注目されている (例えば、特公昭 42-22047 号、特公昭 44-3826 号、特公昭 45-17248 号、米国特許 3557040 号等)。また、(2) エポキシ基やアジリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーも提案されている (特公平 2-24868 号、特公平 6-27269 号等)。さらに (3) アゾ結合やパーオキシド結合を分子内に有するポリマーをカーボンブラックの存在下で熱分解し生成したポリマーラジカルをカーボンブラックにラジカルトラップさせて得られるカーボンブラックグラフトポリマーや、あるいは特定構造を有するポリメリックパーオキシド化合物をカーボンブラックの存在下で部分熱分解してパーオキシド基をカーボンブラックに導入し、次にビニルモノマーの存在下でカーボンブラック表面の当該パーオキシド基を分解してカーボンブラック表面にビニルポリマーをグラフト化して得られるカーボンブラックグラフトポリマーも提案されている (特開平 6-263830 号)。

【0007】 確かにこのようなカーボンブラックグラフトポリマーを用いれば、樹脂その他のマトリックス中におけるカーボンブラックの分散性は向上し、その特性の改善が見られるものであった。しかしながら、このようなカーボンブラックグラフトポリマーを用いた場合であっても、このようなマトリックス中におけるカーボンブラックの配合量を高める、例えばカーボンブラック配合

組成物の総重量の10重量%以上に高めると、当該配合組成物からなる最終製品におけるカーボンブラックの十分な分散性が確保できず、着色性、電気抵抗、誘電特性、帯電量などの特性にバラツキが生じる結果となっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は新規なカーボンブラックグラフトポリマーを提供することを目的とするものである。

【0009】本発明はまた、高いカーボン含有量を有しかつ分散性に優れたカーボンブラックグラフトポリマーを提供することを目的とするものである。

【0010】本発明はまた、新規な静電荷現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0011】本発明はさらに、低消費量において充分に高濃度でかつ解像度の高い定着画像を得ることのできる静電荷現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマーによって達成される。

【0013】本発明はまた、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下でかつジブチルフタレートに対する吸油量が $70\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であるカーボンブラック100重量部に対し、当該カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する反応性基を有するポリマー5～100重量部を加熱反応させることによって得られたものであることを特徴とする上記カーボンブラックグラフトポリマーを示すものである。

【0014】本発明はまた、前記加熱反応が、前記カーボンブラックと前記ポリマーを熔融混練することで行われるものである上記カーボンブラックグラフトポリマーを示すものである。

【0015】本発明はさらに、前記加熱反応が、前記カーボンブラックと前記ポリマーとを液状分散媒体の存在下に加熱攪拌することにより行われるものである上記カーボンブラックグラフトポリマーを示すものである。

【0016】本発明はさらにまた、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるカーボンブラック100重量部に対し、当該カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する反応性基を有するセグメント(A)および前記セグメントとは異なる構造のセグメント(B)とからなるブロックもしくはグラフト型のポリマー5～100重量部を、液状分散媒体の存在下に加熱攪拌することにより得られたものであることを特徴とする上記カーボンブラックグラフトポリマーを示すものである。

【0017】本発明はさらに、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラ

フトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマーを、樹脂、ゴム、および溶剤からなる群から選ばれてなるマトリックス中に分散させてなることを特徴とするカーボンブラックの高度分散体を示すものである。

【0018】本発明はまた、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマーを含有一つあることを特徴とする静電荷現像用トナーを示すものである。

【0019】さらに本発明に係る静電荷現像用トナーにおいて、トナー総重量に対する前記カーボンブラック含有率が12～35重量%であることが望ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

【0021】本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーは、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマーである。

【0022】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造する上で用いられるカーボンブラックとしては、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものであれば特に限定されず、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等のいずれの種類のものを用いることができるが、このうちファーンズブラックが好ましい。

【0023】すなわち、カーボンブラックの比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものであると、得られるカーボンブラックグラフトポリマーにおいて、高いカーボンブラック含有量と、分散性、加工性および電気抵抗性等の特性の十分な改質効果とが同時に満たされないためである。なお、比表面積の下限値としては、特に限定されるものではないが、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、特に $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものは実質的に入手が困難である。

【0024】さらに本発明において用いられるカーボンブラックとしては、グラフトさせようとするポリマー鎖の種類およびカーボンブラックグラフトポリマーの製造条件によっては、さらにジブチルフタレートに対する吸油量(DBP吸油量)が比較的小さいことが望ましい場合がある。

【0025】すなわち、吸油量が比較的大きいものであると、前記したように比較的比表面積が小さいものであっても、例えば、グラフト化を重合体とカーボンブラックとの熔融混練処理にて行おうとする場合あるいはグラフト化させようとする重合体とカーボンブラックとの親和性が比較的低いものである場合などといった態様においては、カーボンブラックグラフトポリマーを製造するにおいて、カーボンブラックに対するグラフト化させよ



うとするポリマーの仕込量を多くしないとグラフト化処理がうまく進行せず、このためカーボン含有量の高いカーボンブラックグラフトポリマーを制御性良く製造することが困難となる虞れが高いためである。また比表面積が比較的小さいものであっても吸油量が比較的大きい場合、得られるカーボンブラックの電気抵抗値が十分高いものとならない虞れもあるためである。

【0026】特に限定されるものではないが、ジブチルフタレートに対する吸油量（DBP吸油量）が70ml/100g以下、より好ましくは60ml/100g以下であるものが好ましい。なお、DBP吸油量の下限値としては、特に限定されるものではないが、20ml/100g未満、特に10ml/100g未満のものは粒子径の十分に小さいものとしては実質的に入手が困難である。

【0027】さらに、カーボンブラックとしては、表面にカルボキシル基、ヒドロキシ基等の官能基、特にカルボキシル基を有する、ないしはpH7未満、特にpH1～5のカーボンブラックを用いることが好ましい。カルボキシル基を有するカーボンブラックは、酸性カーボンブラックとして容易に入手できるが、中性あるいは塩基性のカーボンブラックを酸化処理することにより得られたものも本発明における原料として好適に用いることができる。カーボンブラックが、カルボキシル基等の官能基を有していない場合、あるいはpH7以上である場合、グラフト化が有効に行なわれないことがある。なお、カーボンブラックのpHの試験法はJIS K 6211によるものである。

【0028】また、カーボンブラックの平均粒子径は0.0005～0.5μm、特に0.001～0.2μmの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005μm未満のカーボンブラックは容易に得られないため、産業上意義が小さい。また、平均粒子径が0.5μmを越える場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0029】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、このような比表面積の小さなカーボンブラックに対してポリマー鎖をグラフト化させ得るものである。なお、本明細書でいう「カーボンブラックグラフトポリマー」とは、カーボンブラック部分に重合体部分（ポリマー鎖）がグラフト化された微粒子をいう。カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝集体に重合体がグラフト化されたものである。さらに、ここでいう「グラフト化」とは、ドネ（Jean-Baptiste Donnet）らがその著書「カーボンブラック」（1978年 5月 1日株式会社講談社発行）にて定義しているように、カーボンブラックに対する重合体の不可逆的な付加のことである。

【0030】このようなカーボンブラックグラフトポリ



マーの製法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の各種の方法を用いることができる。すなわち、例えば、重合性単量体をカーボンブラック共存下に重合させる方法、カーボンブラック表面に存在する官能性基と反応性を有する反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させる方法、アゾ結合やパーオキシド結合などの熱分解性ラジカル発生基を分子内に有するポリマーをカーボンブラックの存在下で熱分解し生成したポリマーラジカルをカーボンブラックにラジカルトラップさせる方法、あるいはアゾ基やパーオキシド基などのラジカル発生基をカーボンブラック表面に導入し、次に重合性単量体の存在下でカーボンブラック表面の当該ラジカル発生基を分解して、カーボンブラック表面に重合性単量体をグラフト化させる方法などが例示できる。このうち、特に、カーボンブラック表面に存在する官能性基と反応性を有する反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させる方法が、カーボンブラックに対し仕込みポリマーを効率良くグラフト化させることができるので望ましい。

【0031】以下、このような反応性基を分子内に有する重合体をグラフト化させる方法を中心として、カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法について詳述する。

【0032】カーボンブラックにグラフト化させるポリマーにおける、カーボンブラックの表面と反応し得る反応性基としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と反応して当該ポリマーのカーボンブラックへのグラフト化に寄与できるものであれば特に限定されるものではなく各種の反応性基を利用できる。

【0033】ここで、グラフト化をより確実かつ安定なものとするためには、ポリマー部分が共有結合を介してカーボンブラックに結合することが望まれ、特にエステル結合、チオエステル結合、アミド結合、アミノ結合、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合およびスルホニル結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合、さらには、エステル結合、チオエステル結合およびアミド結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合であることが望まれる。このような点も考慮すると、反応性基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることが望ましい。カーボンブラックに対する反応性基は必ずしもこれらのみに限定されるものではないが、これらの反応性基以外の基を有するポリマーを用いる場合、使用できるカーボンブラックの種類に制限が生ずることがある。ポリマーが前記反応性基を有するものであることが好ましい理由は、温和な条件においてもカーボンブラックと重合体とが非常に高いグラフト化効率で付加反応することにある。特に、カーボンブラックが上記したようにカルボキシル基を表面官能基として有



する場合、カルボキシル基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基またはオキサゾリン基と熱反応により高収率で不可逆的付加反応を行ない、この付加反応により、カーボンブラック部分とポリマー部分に上記した共有結合が形成されるゆえ望ましい。

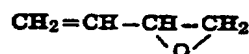
【0034】これらの反応性基の重合体中への導入方法としては、一般的には、例えば、WO88/03545 (PCT/JP87/00867) に開示されるように、例えば、(1) 反応性基を分子内に有する重合性単量体を必要により他の重合性単量体とともに重合する方法および(2) 反応性基を分子内に有する化合物を、該化合物と反応し得る重合体に反応させて該反応性基を該重合体に導入する方法がある。

【0035】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造するにおいて、カーボンブラックの表面の官能基と反応し得る上記のごとき反応性基を有するポリマーの骨格構造としては、特に限定されるものではなく、例えば、各種ビニル系ポリマー構造、ポリエステル系構造、ポリエーテル系構造等といった各種のものを用いることができるが、得られるカーボンブラックグラフトポリマーを配合しようとする樹脂等のマトリックスに対して相溶性ないしは親和性の高いものが好ましい。

【0036】上記(1)の方法において用いられる、カーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体(a)としては、

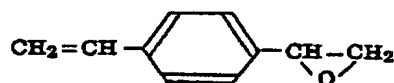
【0037】

【化1】



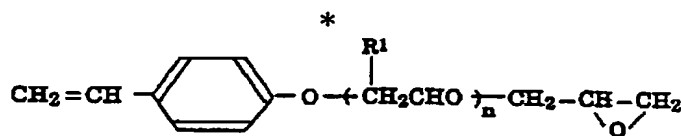
【0038】

【化2】

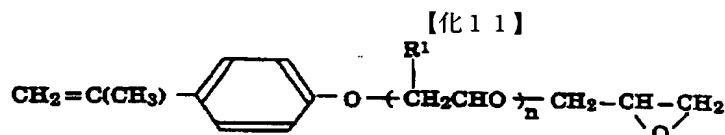


【0039】

【化3】

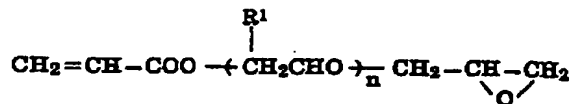


【0047】



【0048】

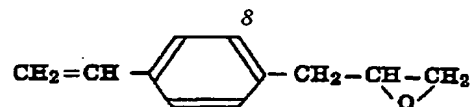
【化12】



(5)

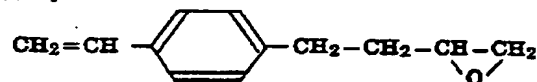
特開2000-154327

*



【0040】

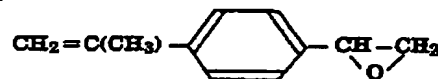
【化4】



【0041】

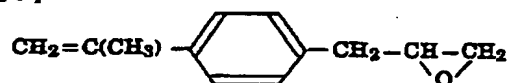
10

【化5】



【0042】

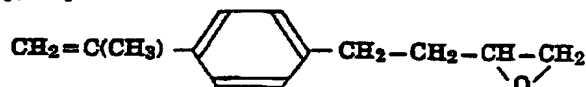
【化6】



【0043】

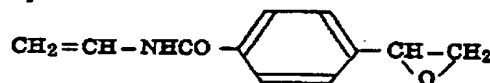
20

【化7】



【0044】

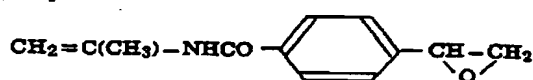
【化8】



【0045】

30

【化9】



【0046】

【化10】

*

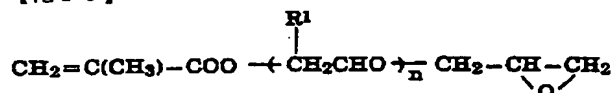
50

【0049】



9

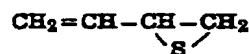
【化13】



【0050】（但し、これらの式中のR¹は水素またはメチル基を示し、nは0または1～20の整数である。）等の式で表されるエポキシ基含有重合性単量体類；

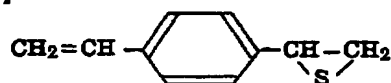
【0051】

【化14】



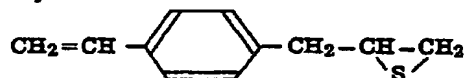
【0052】

【化15】



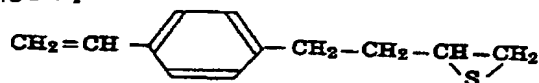
【0053】

【化16】

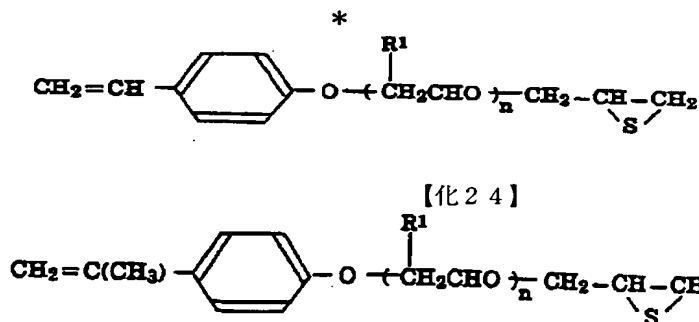


【0054】

【化17】

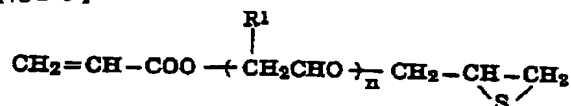


【0061】



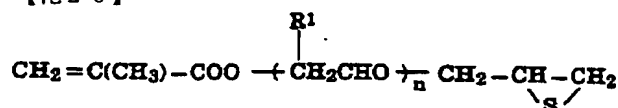
【0062】

【化25】



【0063】

【化26】



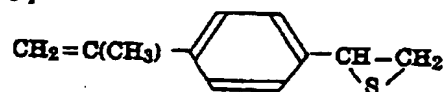
(6)

特開2000-154327

10

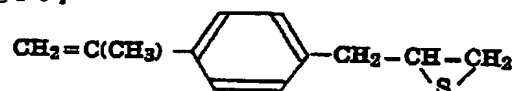
*【0055】

【化18】



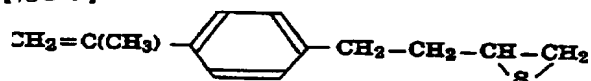
【0056】

【化19】



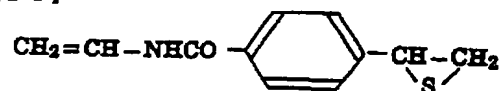
【0057】

【化20】



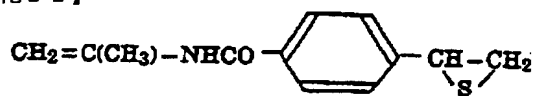
【0058】

【化21】



【0059】

【化22】



【0060】

【化23】

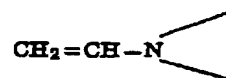
20

40

【0064】（但し、これらの式中のR¹およびnはエポキシ基含有重合性単量体の場合と同様である。）等で表わされるチオエポキシ基含有重合性単量体類；

【0065】

【化27】



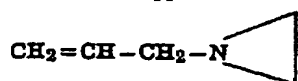
【0066】

【化28】

50

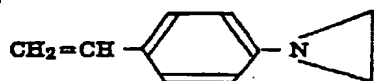


11



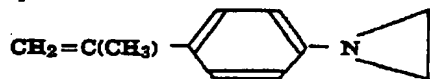
【0067】

【化29】



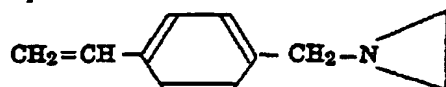
【0068】

【化30】



【0069】

【化31】



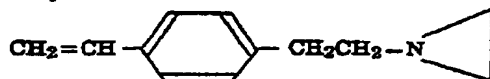
【0070】

【化32】



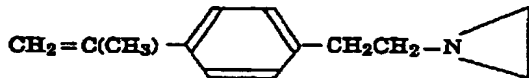
【0071】

【化33】



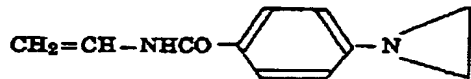
【0072】

【化34】



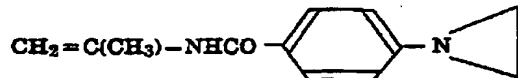
【0073】

【化35】



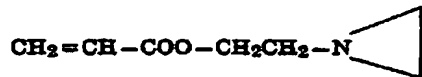
【0074】

【化36】



【0075】

【化37】



【0076】

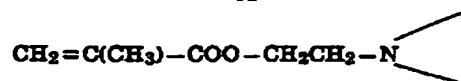
【化38】

(7)



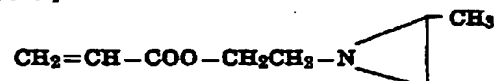
特開2000-154327

12



【0077】

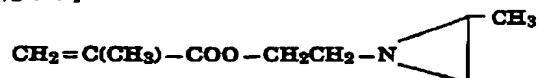
【化39】



10

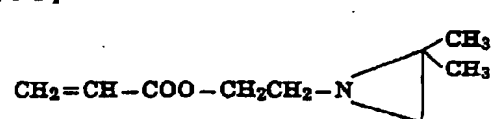
【0078】

【化40】



【0079】

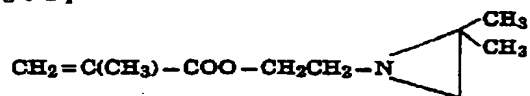
【化41】



20

【0080】

【化42】



【0081】

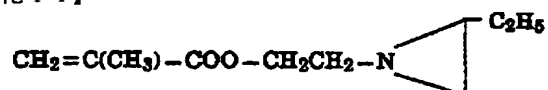
【化43】

30



【0082】

【化44】



【0083】

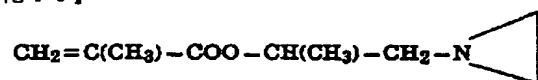
【化45】

40



【0084】

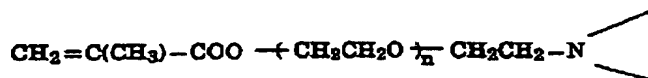
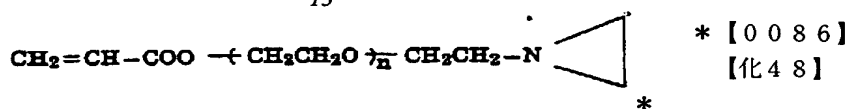
【化46】



【0085】

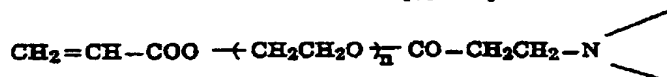
【化47】

50



【0087】

【化49】



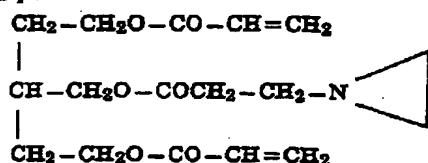
【0088】

【化50】



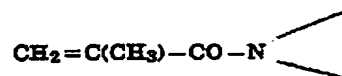
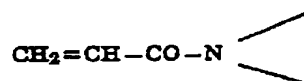
【0089】

【化51】



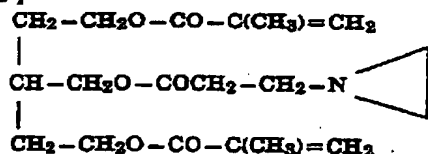
【0094】

20 【化56】



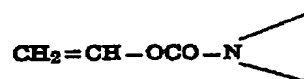
【0090】

【化52】



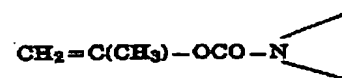
【0095】

【化57】



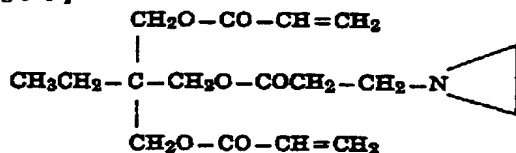
【0096】

30 【化58】



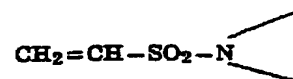
【0091】

【化53】



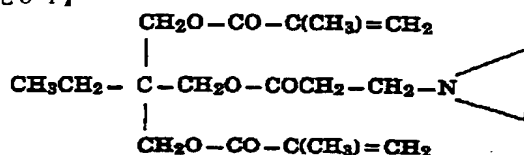
【0097】

【化59】



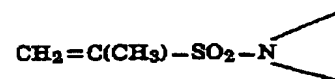
【0092】

【化54】



【0098】

40 【化60】



【0099】

【化61】



【0093】

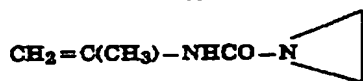
【化55】

【0100】

50 【化62】



15



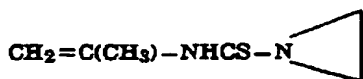
【0101】

【化63】



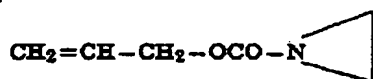
【0102】

【化64】



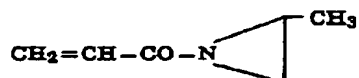
【0103】

【化65】



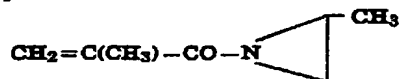
【0104】

【化66】



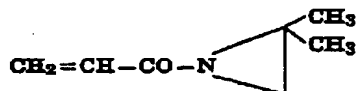
【0105】

【化67】



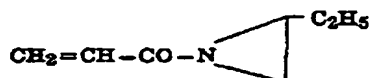
【0106】

【化68】



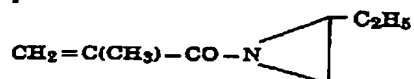
【0107】

【化69】



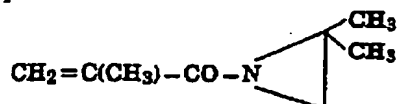
【0108】

【化70】



【0109】

【化71】



(9)

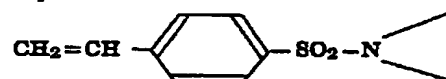


特開2000-154327

16

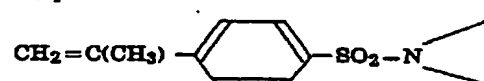
【0110】

【化72】



【0111】

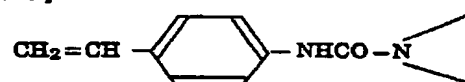
【化73】



10

【0112】

【化74】



【0113】

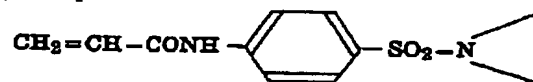
【化75】



20

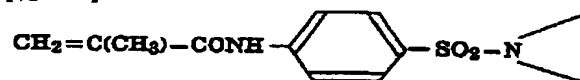
【0114】

【化76】



【0115】

【化77】



30

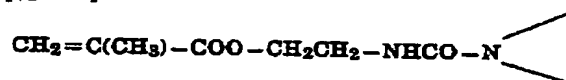
【0116】

【化78】



【0117】

【化79】



40

【0118】

【化80】



【0119】等で表されるアジリジン基含有重合性単量
 体類；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-
 -メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル
 -2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オ

50

キサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4, 5-ジメチル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基含有重合性単量体類；N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリルアミドなどのN-ヒドロキシアシルアミド基含有重合性単量体類等を挙げることができる。

【0120】また、上記したような反応性基を有する重合性単量体と共に必要により使用できる重合性単量体(b)としては、前記単量体(a)と共重合し得るものであれば特に限定されず、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等の単量体を1種または2種以上適宜用いることができる。

【0121】さらに上記(2)の方法で用いられる反応性基を有する化合物(c)としては、(イ)反応性基の1種を分子内に2個以上有する化合物、(ロ)反応性基の2種以上を分子内に有する化合物、(ハ)反応性基の1種以上と該反応性基以外の基とを分子内に有する化合物等がある。(2)の方法で用いられる重合体(d)としては、前記反応性基を有する化合物と反応し得る基を

有するビニル系重合体、ポリエステル、ポリエーテル等である。該化合物と反応し得る基としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基等を挙げることができ、これらの基を有する重合体は、ラジカル重合、重縮合等公知の重合手順で容易に得ることができる。(2)の方法により反応性基を有するポリマーを得るには、上記化合物(c)と重合体(d)とを前記反応性基の少なくとも1個が未反応で残存する条件を選択して反応させればよい。

【0122】このようにして得られる反応性基を有するポリマーの分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対するグラフト化の効果や、カーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると、数平均分子量1000~1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000~100000の範囲である。さらに当該ポリマーが有する反応性基の数としても特に限定されるものではないが、重合体1分子当たり平均して50~1、より好ましくは20~1程度が望まれる。

【0123】さらに本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造する好ましい態様においては、カーボンブラックの表面官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、このセグメント(A)と異なる構造のセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型構造のもの、特に、得られるカーボンブラックグラフトポリマーを配合しようとする溶液、樹脂等の目的媒体に対して親和性の高いセグメント(B)と、このセグメント(B)よりも前記目的媒体に対する親和性の低いセグメント(A)とを有し、かつ前記セグメント(A)のみがカーボンブラックの表面官能基と反応してグラフト化に寄与する反応性基を有するブロックないしグラフト型構造を有するものが用いられる。

【0124】カーボンブラックグラフトポリマーの作製に用いられるカーボンブラックと反応性を有する重合体が、ランダム共重合体であるもしくは片末端に1つの反応性基を有する重合体であると、カーボンブラックと反応性を有する反応性基は1つの分子鎖中にまばらに存在するかもしれない約1個存在している形でしかないのに比較して、ブロック型ないしグラフト型の重合体では特定の部位にカーボンブラックと反応性を有する基が集中したかたちになっているため、カーボンブラックとの反応確率を非常に高めるものと考えられるものである。

【0125】ここで、カーボンブラックが、前記した所定の小さな比表面積を有するがDBP吸油量が70ml/100gを超えるようなものである場合、このカーボンブラックにグラフト化させようとする反応性重合体としてランダム共重合体であるもしくは片末端に1つの反応性基を有する重合体を用いると、カーボンブラックに対し、グラフト化させようとするポリマーの仕込量を多くしないとグラフト化処理がうまく進行せず、このため

カーボン含有量の高いカーボンブラックグラフトポリマーを制御性良く製造することが困難となる虞れが高い。しかしながら、上記したようなブロック型ないしグラフト型の反応性重合体を用いれば、カーボンブラックとしては、上記したような比表面積に関する規定を満たすものであれば、DBP吸油量が大きなものであったとしても、グラフト化処理は良好に進行する。もちろん、カーボンブラックとしてそのDBP吸油量が前記したように70ml/100gを超えるようなより好ましい態様のものを用いても、当然に、カーボン含有量の高いカーボンブラックグラフトポリマーを制御性良く製造することができる。

【0126】さらに、例えば、重合体部分を形成する重合体として、前記目的媒体に対して親和性の高いセグメント(B)と、このセグメント(B)よりも前記目的媒体に対する親和性の低いセグメント(A)とを有し、かつ前記セグメント(A)のみがカーボンブラックの表面官能基と反応してグラフト化に寄与する反応性基を有するように分子設計し、前記目的媒体若しくはこれに近い性状(極性)を持つ媒体からなる液状分散媒体中でグラフト化させると、グラフト化効率の向上はより顕著なものとなると考えられる。これにより得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、前記目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)が外側に露出するように配向されているので、前記目的媒体に対し高い親和性を示し、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロン単位で結着樹脂中に分散できるものである。

【0127】ブロックもしくはグラフト型重合体としては、図1(a)において示すA-B型ブロック共重合体、図1(b)において示すA-B型グラフト共重合体といった単純な構造のものに限られず、図1(c)において示すB-A-B型ブロック共重合体、あるいはより高度な交互ブロック共重合体、図1(d)において示す複数のBセグメントがAセグメントにグラフトしてなる櫛形グラフト共重合体、さらには図1(e)において示す星形状のグラフト共重合体などといった各種のものが含まれる。なお、図中Xはカーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を表す。図1(f)は、これらの各種のブロックもしくはグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を表すものであるが、要は、カーボンブラック粒子表面に結合した状態で、少なくとも1つのセグメント(B)がカーボンブラック粒子表面より外側に向ってある程度の自由度をもって配向できるものであれば、ブロックないしグラフト型重合体はいかなる形態を有するものであってもよく、さらに例えば、セグメント(A)に分類されるものとして複数種のセグメントを有するものであっても(セグメント(B)についても同様)よい。

【0128】このような反応性基を有するセグメント

(A)は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対し親和性の低いものとするのが望ましい。なお、ここでいう低い親和性とは、あくまで他方のセグメント(B)との対比による相対的なものであるため、目的媒体の種類あるいはセグメント(B)の構成いかんによって、セグメント(A)は各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、さらに別の観点からすると、前記セグメント(A)は、カーボンブラックに対し親和性が高いものとするのが、カーボンブラックに対してより良好な配向性を示すものとなるゆえに望ましい。ただ、反応性基を有するセグメント(A)は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対しセグメント(B)より親和性の十分低いものとすれば、必ずしもセグメント(A)がカーボンブラックに対し親和性の高いものとしなくともよく、カーボンブラックに対してはセグメント(A)とセグメント(B)の親和性に実質的な差異がなくとも、あるいはセグメント(B)よりも親和性の低いものであっても十分に使用可能である。

【0129】上記したように、セグメント(A)の鎖構造は、カーボンブラックに付与しようとする分散性の面から選択されるセグメント(B)の鎖構造に応じて、適宜選択し得るものであり、例えば、スチレン系単量体、(メタ)アクリル系単量体、アルキレン系単量体などの単独もしくは共重合による各種ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリエーテル等の(上記反応性基を有する)重合鎖とすることができるが、このうち、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが、目的媒体に応じて選択される各種のセグメント(B)との組合せが可能となるため望ましい。

【0130】さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および(メタ)アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む(上記反応性基を有する)重合鎖が望ましい。

【0131】一方、セグメント(B)は、目的媒体への親和性の高いものであることが望ましく、目的媒体の種類に応じて、例えば、ポリスチレン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリシロキサン系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などを有する重合鎖から適当なものが選択される。さらに、例えば、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーを静電荷潜像現像用トナー中に配合しようとする場合には、ポリスチレン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリ(スチレン-(メタ)アクリル系共重合)構造などが好ましく、特に、ポリスチレン、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタアクリレート、ポリステアリルアクリレー

トといったポリマー骨格が望ましい。

【0132】なお、セグメント（A）とセグメント（B）とが、比較的近似する骨格構造を有する、すなわち、セグメント（A）およびセグメント（B）が共に同一の単量体成分に起因する骨格構造を有するもので場合であっても、グラフト化反応時においてセグメント（A）をカーボンブラック側に配向させ、セグメント（A）中に存在する反応性基をカーボンブラックと効率良く反応させることは可能である。すなわち、セグメント（A）とセグメント（B）とが同一の単量体成分を有するとしても、セグメント（A）中には、カーボンブラックの官能基と反応性を有する反応性基を導入するために必然的に他の構造単位が含まれるものであり、この構造単位の量がある程度存在すれば、セグメント（A）とセグメント（B）との間で、カーボンブラックあるいは結着樹脂等への親和性に関して、有意な差を生じせしめ得るからである。

【0133】このような反応性基を有するセグメント（A）と目的媒体に対し親和性を有する構造のセグメント（B）とを有するブロックないしグラフト型の重合体を得る方法としては、特に限定されず、公知の種々のブロックないしグラフト型重合体の重合技術と、反応性ポリマーの製造技術を適当に組合せることで製造することができる。

【0134】グラフト型の重合体を得る方法としては、例えば、グラフト鎖となる高分子量体の存在下に、重合開始剤及び重合性単量体を溶液重合、乳化重合、塊状重合又は懸濁重合して主鎖となる重合体を重合する方法が知られている。しかしながら、前記高分子量体がラジカル重合性官能基を持たないものであると、得られるグラフト共重合体には多量のグラフト化されていない重合体が含まれており、グラフト効率が低いという欠点をもっている。それ故、当該高分子量体としてラジカル重合性高分子量体を用いて行なうことが好ましい。このようなラジカル重合性高分子量体は、一般に、「マクロモノマー」と称され、片末端にラジカル重合性基、例えば、（メタ）アクリル基、スチリル基などを有する高分子量体であり、例えば、有機溶剤中で片末端カルボキシル基を有する重合体とグリシジル基を有するラジカル重合性単量体を反応させることにより得られるものである（例えば、特公昭43-11224号公報には、有機溶剤中でラジカル重合性単量体をメルカプト酢酸の存在下で、ラジカル重合させて得られるプレポリマーとグリシジルメタクリレートとをジメチルラウリルアミン触媒の存在下で反応させて得る方法が開示されている。）。

【0135】従って、例えば、本発明に係るグラフト共重合体を得るには、まずセグメント（B）の主鎖を形成

する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体（e）存在下に、前記したようなカーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体（f）およびその他必要により配合されるセグメント（A）の骨格を形成する重合性単量体（g）を重合すればよい。

【0136】カーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体（f）としては、前記した重合性単量体（a）と同様のものを例示できる。

【0137】また、セグメント（A）を上記したような所望の骨格となすために、必要により使用できる重合性単量体（g）としては、前記単量体（f）ならびに後述するようなセグメント（B）を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体（e）共重合し得るものであれば特に限定されず、得ようとするセグメント（A）の分子構造に応じて種々のものが用いられ得るが、例えば、上記重合性単量体（c）に関し例示したものと同様の単量体を1種または2種以上適宜用いることができる。

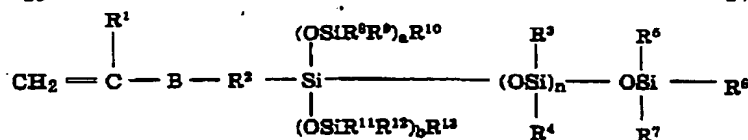
【0138】一方、セグメント（B）成分の主鎖を構成するためラジカル重合性高分子量体（e）としては、例えば、ポリシロキサン系構造、ポリ（メタ）アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などの重合鎖の片末端に反応性基を有するものであればよい。

【0139】例えば、セグメント（B）をポリシロキサン系構造を有するものとする場合、当該ポリシロキサン系構造としては、ポリジメチルシロキサン基、部分アルキル基置換のポリジメチルシロキサン基、部分アリール基置換のポリジメチルシロキサン基、トリス（トリアルキルシロキシ）シリルプロピル基等のポリオルガノシロキサンを含有するものなどが例示できる。

【0140】従って、ポリシロキサン系構造を有するラジカル重合性高分子量体（e）としては、例えば（メタ）アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有ポリジメチルシロキサン（メタ）アクリロイル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート等の重合性ポリシロキサン類が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができ、特に以下のものが望ましい。

【0141】

【化81】

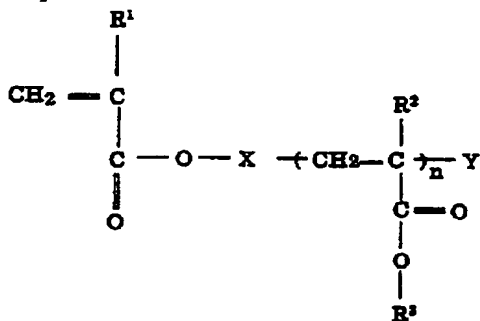


【0142】（ただし、式中、Bは-COO-またはフェニレン基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を、R²は炭素数1～6のアルキレン基を、R³～R¹³は同一または異なってアリアル基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、aおよびbは同一または異なって0～10の整数を、nは0～200の整数をそれぞれ示す。）

同様に、セグメント(B)をポリメタ(アクリル)系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体(e₂)としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0143】

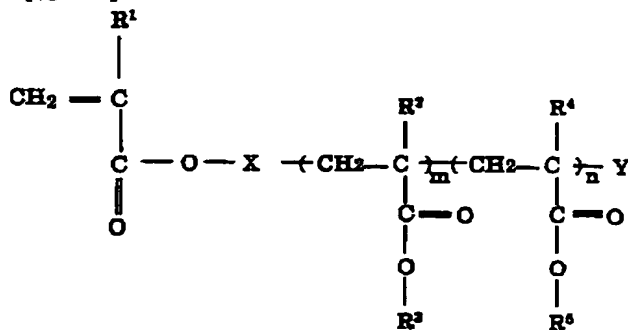
【化82】



【0144】（ただし、式中、R¹、R²は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、nは0～500の整数を示す。）

【0145】

【化83】

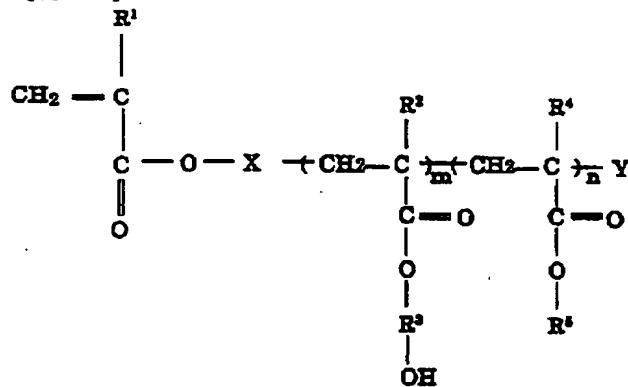


【0146】（ただし、式中、R¹、R²、R⁴は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、R³、R⁵は同一または異なって炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、m、nはそれぞれ同一または異なって0～500の整数を示す。）

し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、m、nはそれぞれ同一または異なって0～500の整数を示す。）

【0147】

【化84】

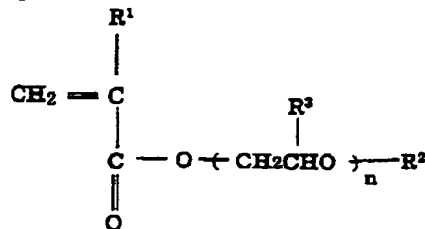


【0148】（ただし、式中、R¹、R²は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数1～25のアルキレン基を示し、R⁴は炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、nおよびmは同一または異なって0～500の整数を示す。）

また、セグメント(B)をポリアルキレングリコール系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体(e₃)としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0149】

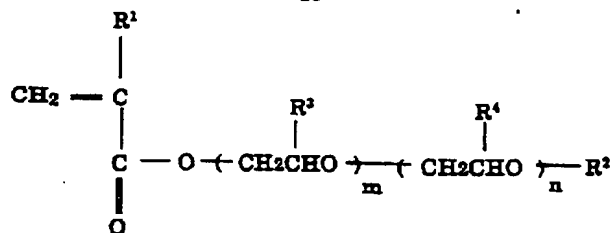
【化85】



【0150】（ただし、式中、R¹、R²、R³は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、nは0～500の整数を示す。）

【0151】

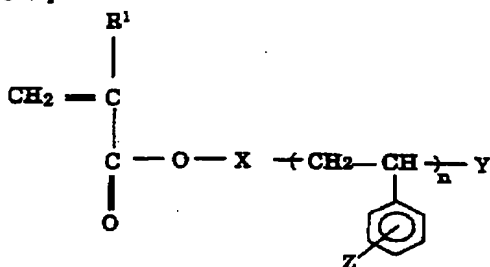
【化86】



【0152】（ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 n および m は同一または異なって0～500の整数を示す。）さらに、セグメント（B）をポリスチレン系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（e4）としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0153】

【化87】



【0154】（ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 X は任意の連結鎖であり、 Y は開始剤末端またはH原子、 Z は水素原子、ハロゲン置換基または炭素数1～8のアルキル基、 n は0～500の整数を示す。）

なお、上記式群において示す連結鎖 X については、例えば、「マクロモノマーの化学と工業」（山下雄也監修、（株）アイビーシー発行、平成元年9月20日）に詳しく示されており、これに示されているもののいずれを用いることもできる。

【0155】上記したようなグラフト型の前駆体重合体を得る際の重合方法としては、公知の重合方法を用いることができる。例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などを挙げることができる。中でも、ラジカル触媒を用いての溶液重合法が好ましい。

【0156】ラジカル触媒としては、通常、ビニル単量体の重合に用いられているものであればいずれも使用できる。代表的なものとしては、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；ベンゾリルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化化合物等が挙げられ、これらは通常単量体100重量部当たり0.2～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範

(14)

特開2000-154327

26

囲内で使用される。また溶剤としては、用いられる単量体、ラジカル重合性高分子量体の種類に応じて適宜選択される。

【0157】本発明で好ましく用いることのできるグラフト型重合体を得る別の方法としては、例えば、カーボンブラックに対する反応性基を有する化合物（h）を、該化合物と反応し得る基をセグメント（A）に有しかつこのセグメント（A）にセグメント（B）がグラフトしてなる前駆体重合体に反応させて該反応性基を該前駆体重合体中に導入する方法を挙げることができる。

【0158】上記化合物（h）としては、例えば、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種を分子内に2個以上有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の2種以上を分子内に有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種以上と前記の反応性基以外の官能基とを分子内に有する化合物等を挙げることができる。

【0159】ただし、上記の官能基とはエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基以外のものであって、かつ、前記前駆体重合体のセグメント（A）の有する当該反応し得る基と反応し得るものである。前駆体重合体のセグメント（A）の有する反応し得る基としては例えばイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ビニル基等を挙げることができる。

【0160】またブロック型の重合体を得る方法としては、例えばアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、イニフータ法等が知られており、さらに、他の方法としては、セグメント（A）またはセグメント

（B）の単量体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは2-アセチルチオエチルチオール、10-アセチルチオデカンチオール等の分子内にチオエステルとチオール基とを含有する化合物を共存させて重合して得られた重合体を水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリで処理して、片末端にチオール基を有する重合体とし、得られた片末端にチオール基を有する重合体の存在下でもう一方のセグメントの単量体成分をラジカル重合する方法が知られている。

【0161】従って、本発明に係るブロック共重合体を得るには、上記したような公知の方法を適宜変更し、前記グラフト共重合体を得る場合と同様に、セグメント

（A）の重合性単量体として少なくともその一部に前記したような反応性基を有する重合性単量体（f）を用いて、ブロック共重合体の重合の際にセグメント（A）に反応性基を導入するか、あるいはブロック共重合体の重合後に、このような反応性基をセグメント（A）に導入すればよい。

【0162】この理解のために、ほんの一例を述べると、アニオンリビング法による合成方法として、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒

素気流中にスチレンを加え、重合した後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりA-Bブロック（スチレン-メタクリル酸メチル）共重合体を得、その後セグメント（A）の開始末端のビニル基を3-クロロ過安息香酸を使ってエポキシサイド基に変換することによってセグメント（A）にカーボンブラックと反応性を有する反応性基を導入することができる。あるいは、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合して、セグメント

（A）部分を得た後、反応系にグリシジルメタクリレートを追加してセグメント（A）に反応性基を有するセグメントを結合させ、さらにその後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりといった手法を採ることもできる。

【0163】このようにして得られるグラフトないしはブロック型重合体の分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対するグラフト化の効果や、カーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると上記分子量は平均分子量1000~1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000~100000の範囲である。

【0164】また、グラフトないしはブロック型重合体におけるセグメント（A）およびセグメント（B）の分子量としても特に制限されるものではなく、これらのセグメントを構成する重合鎖の種類等によっても左右されるが、カーボンブラックに対するグラフト効率の面からするとセグメント（A）は平均分子量300~100000の範囲、より好ましくは5000~50000の範囲とすることが好ましく、またカーボンブラックに付与しようとする分散性改質効果の面からするとセグメント（B）は平均分子量500~100000の範囲、より好ましくは1000~50000の範囲とすることが好ましい。さらに、グラフトないしはブロック型重合体のセグメント（A）が有する反応性基の数としても特に限定されるものではないが、重合体1分子当たり平均して50~1、より好ましくは20~1程度が望まれる。

【0165】次に、上記したような特定のカーボンブラックに、前記したようなポリマーをグラフト化させる方法として、好ましい代表的な実施態様について説明する。

【0166】第1の態様においては、適当な液状分散媒体の存在下あるいは不存在下に、前記したような比表面積が120m²/g以下でかつDBP吸油量が70ml/100g以下のカーボンブラックと、当該カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するポリマーとを加熱混合することで、カーボンブラックグラフトポリマーを得ることができる。

【0167】このように比表面積が120m²/g以下でかつDBP吸油量が70ml/100g以下のカーボンブラックに、ポリマー鎖がグラフトされてなるカーボ

ンブラックグラフトポリマーは、第1に、比較的ポリマー鎖からなる重合体部分の量が少ない、逆に言えば、カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボンブラック含有量が高いものであることを特徴とする。これは、恐らくは、比較的比表面積が小さいカーボンブラックを用いたことで、グラフト化されるポリマーの結合位置が制限されたことに起因すると思われる。

【0168】特に限定されるものではないが、代表的には、このカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック量とグラフト化ポリマー量との割合は、カーボンブラック重量10に対して、グラフト化ポリマー量が0.1~10、より好ましくは0.5~8程度となるものである。

【0169】なお、この割合は、グラフト化反応終了後に反応液を遠心分離して、未反応ポリマーおよび分散媒体からなる上澄液から沈降した黒色物（カーボンブラックおよびこれに結合するポリマー成分）を分離し、室温で乾燥させたものを試料とし、熱天秤で重量減少を調べることにより行われた結果から算出されたものである。樹脂は窒素中でも熱により分解するがカーボンは窒素中では分解しないことを利用し、最初に窒素中で所定時間加熱して樹脂分を分解させた後、酸素（空気）雰囲気中に切り替えさらに昇温加熱してカーボンブラックを燃焼させ、それぞれの条件下での重量減少分を測定するものである。

【0170】そして、その詳細な理由は明らかではないが、驚くべきことに、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーは、このようにグラフト化した重合体部分の量が少ないにもかかわらず、カーボンブラックの分散性、電気抵抗性、機械的強度等といった特性が十分に改善されてなるものである。

【0171】従って、このカーボンブラックグラフトポリマーを樹脂、ゴム、溶剤等の各種組成物中に配合した場合、カーボンブラックグラフトポリマーの配合量を極端に高めなくとも、当該組成物中におけるカーボンブラックの含有率を十分に高いものとすることができ、しかも、このように当該組成物中のカーボンブラック含有率を高いものとしても、カーボンブラックの分散性は良好なものとなり、電気抵抗性、帯電特性、機械的強度等といった組成物の特性も優れたものとなるものである。

【0172】このグラフト化は、例えば、50~150℃、好ましくは70~140℃の温度下に、0.5~10時間、好ましくは1~5時間攪拌混合することにより行なわれる。反応温度が50℃未満の場合にはグラフト化が進行しないことがあり好ましくない。

【0173】反応装置としては、通常の攪拌に用いられる攪拌槽や混練に用いられるボールミル、ミキサー、ニーダー等の混練機を用いることができるが、特に望ましくは、被処理流体を内部に収容するためのベッセル、このベッセル内部において回転する攪拌子、ベッセル内部

に收容された被処理流体を加熱するための加熱装置、および、ベッセル内部に收容された複数の粒状メディアを有する湿式分散処理装置を反応装置として用い、液状分散媒体の存在下にカーボンブラックと上記反応性基を有するポリマーとを加熱攪拌する方法である。攪拌子とビーズ等の粒状メディアを併用して攪拌ないし解砕を行なう湿式分散処理装置ないし湿式粉碎処理装置は、公知のものとして数多く知られているが、本発明においては、このような処理装置に、被処理流体を加熱するための加熱装置を付加するという装置構成として用いるものである。このような構成の装置を用いれば、極めて高効率で、かつ十分に小さな粒径を有する（即ち、二次凝集状態から良好に解砕されたカーボンブラックに重合体がグラフト化する。）カーボンブラックグラフトポリマーを得ることができる。

【0174】このようなグラフト化におけるカーボンブラックと前記反応性基を有するポリマーとの配合割合は、使用される前記ポリマーの種類等に応じて左右されるものであるため、一概には規定できないが、カーボンブラック100重量部に対し、前記重合体5～100重量部、より好ましくは10～80重量部程度とすることが望ましい。すなわち、ポリマーが5重量部未満であると、カーボンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方100重量部を越えても、カーボンブラックに結合する重合体量は一定レベルから増えることはなく、反応系にカーボンブラックと未反応の重合体が増えるのみで経済的でないばかりか、その除去に困難性を伴い得られるグラフトカーボンブラックの特性を劣化させる虞れがあるためである。

【0175】グラフト化反応時に液状分散媒体を使用する態様において、使用可能な液状分散媒体としては、特に限定されるものではないが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素；ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロビフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素；ダイフロイル（ダイキン工業株式会社製）、デムナム（ダイキン工業株式会社製）の等のフッ化物；安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル等のエステル化合物等を挙げることができる。

【0176】また第2の態様においては、比表面積が120m²/g以下であるカーボンブラック100重量部に対し、当該カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する反応性基を有するセグメント（A）および前記セグメントとな異なる構造のセグメント（B）とからなるブロックもしくはグラフト型のポリマー5～100重量部を、液状分散媒体の存在下に加熱攪拌することによりカーボンブラックグラフトポリマーを得ることができる。

【0177】このように比表面積が120m²/g以下のカーボンブラックに、ブロックもしくはグラフト型のポリマー鎖がグラフトされてなるカーボンブラックグラフトポリマーも、上記第1の態様の方法を経て得られたカーボンブラックグラフトポリマーと同様に、比較的ポリマー鎖からなる重合体部分の量が少ない、逆に言えば、カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボンブラック含有量が高いものとなり、特に限定されるものではないが、代表的には、このカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック量とグラフト化ポリマー量との割合は、カーボンブラック重量10に対して、グラフト化ポリマー量が0.1～10、より好ましくは0.5～8程度となるものである。なお、この割合は、上記と同様にして測定したものである。

【0178】そして、前記したように、グラフト化した重合体部分の量が少ないにもかかわらず、カーボンブラックの分散性、電気抵抗性、機械的強度等といった特性が十分に改善されてなるものであり、このカーボンブラックグラフトポリマーを樹脂、ゴム等の各種組成物中に配合した場合、カーボンブラックグラフトポリマーの配合量を極端に高めなくとも、当該組成物中におけるカーボンブラックの含有率を十分に高いものとしてことができ、しかも、このように当該組成物中のカーボンブラック含有率を高いものとしても、カーボンブラックの分散性は良好なものとなり、電気抵抗性、帯電特性、機械的強度等といった組成物の特性も優れたものとなるものである。

【0179】上記したようなグラフトないしブロック型の重合体のカーボンブラックへのグラフト化は、得られるカーボンブラックグラフトポリマーを添加しようとする目的媒体若しくはこれに近い性状を有する液状分散媒体の存在下で行なわれることが望ましい。すなわち、この目的媒体若しくは液状分散媒体は、当該重合体のセグメント（B）に対し高い親和性ないし相溶性を有しセグメント（A）に対してはセグメント（B）よりも親和性ないし相溶性の低いものである。

【0180】従って使用される分散媒体は、当該重合体におけるセグメント（A）とセグメント（B）の組合せ、および目的媒体の種類に応じて、適宜選択される。

【0181】例えば、重合体におけるセグメント（A）がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント（B）が

例えばポリメチルメタクリレートなどの疎水性（メタ）アクリル系構造を有するものである場合、使用される液状分散媒体としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；、ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶剤、あるいはメチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ステアリルアクリレートなどといった（メタ）アクリル系単量体などが好ましい。

【0182】また例えば、重合体におけるセグメント（A）がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント（B）が例えばポリアルキレングリコール系構造を有するものである場合、使用される液状分散媒体としては、水、水-アルコール混液、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリンなどの多価アルコール類などが好ましい。

【0183】このグラフト化は、上記第1の態様の場合と同様に、例えば、50～150℃、好ましくは70～140℃の温度下に、0.5～10時間、好ましくは1～5時間攪拌混合することにより行なわれる。反応温度が50℃未満の場合にはグラフト化が進行しないことがあり好ましくない。

【0184】反応の手順としては、カーボンブラックおよび重合体と、前記分散媒体を反応装置に仕込み、加熱下に混合すればよい。また反応装置としては、第1の態様の場合と同様のものを用いることができ、特に、上述したように、被処理流体を内部に収容するためのベッセル、このベッセル内部において回転する攪拌子、ベッセル内部に収容された被処理流体を加熱するための加熱装置、および、ベッセル内部に収容された複数の粒状メディアを有してなる湿式分散処理装置を反応装置として用いることが好ましい。

【0185】このようなグラフト化におけるカーボンブラックと前記反応性基を有するブロックないしグラフト型ポリマーとの配合割合は、使用される前記ポリマーの種類等に応じて左右されるものであるため、一概には規定できないが、カーボンブラック100重量部に対し、前記ポリマー5～100重量部、より好ましくは10～80重量部程度とすることが望ましい。すなわち、ポリマーが5重量部未満であると、カーボンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方100重量部を越えても、カーボンブラックに結合する重合体量は一定レベルから増えることはなく、反応系にカーボンブラックと未反応の重合体が増えるのみで経済的でないばかりか、その除去に困難性を伴い得られるグラフトカーボンブラックの特性を劣化させる虞れがあるためである。

【0186】さらに、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法としては、上記に詳述したような方法に限定されるものではなく、これ以外の方法によっても製造することができる。

【0187】例えば、上記したと同様のブロックないしグラフト型の重合体をグラフト化させてなるカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント（A）を、目的媒体に対し親和性の高いセグメント（B）よりもカーボンブラックに対する親和性の高いものとして分子設計した重合体を用い、カーボンブラックにグラフト化させることによって製造可能である。この方法によれば、グラフト化反応系において、比較的任意（セグメント（A）の方に極端に高い親和性を示す液状分散媒体以外）の液状分散媒体の存在下においても、この重合体のセグメント（A）がカーボンブラック側に配向するため、当該セグメント（A）に存在する反応性基がカーボンブラック表面により有効にグラフト化され、上記と同様に優れた特性を有するカーボンブラックグラフトポリマーが得られるものである。

【0188】この製造方法において、カーボンブラックと上記重合体とのグラフト化は、これらの成分を、上記重合体のセグメント（A）の方に極端に高い親和性を示さない限り、任意の液状分散媒体の存在下に、加熱混合することで行なわれる。

【0189】この場合に使用可能な液状分散媒体としては、当該重合体のセグメント（A）の構成によっても左右されるが、前記第1発明に関し例示したものと同様の液状分散媒体を挙げることができる。グラフト化処理時におけるその他の条件については、上記に詳述した製造方法の場合と同様であり、また得られるカーボンブラックグラフトポリマーの特性等も同様である。

【0190】なお、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの平均粒子径は、特に限定されるものではないが、0.001～1μm、特に0.01～0.5μmの範囲内であることが好ましい。

【0191】本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーは、グラフトされた樹脂成分が比較的少量である、換言すればカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック含有割合が大きいかかわらず、各種樹脂、ゴム等の種々の目的媒体に対する分散性が大きく改良され、また良好な電気抵抗性を有するなどといった優れた特性を有するものであるため、特に限定されるものではないが、例えば、静電荷現像用乾式および液状トナー、インクジェット用インク、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、ブラックマトリックス、塗料、高抵抗かつ遮光性を必要とする材料、人工大理石、プラスチックないしゴム成形材料、遮光性繊維等の着色剤；ポリオレフィンやポリエステル等のプラスチックな

いしゴムの改質剤ないし充填剤；潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料、例えば帯電防止材料、複写機内の抵抗材料やPTC特性を利用した面状発熱体などにおける電気抵抗調整材；半導体デバイス用封止剤などの各種の用途に好ましく用いることができる。

【0192】以下、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの代表的な用途の1つである静電荷現像用トナーにつき説明する。

【0193】本発明の静電荷現像用トナーは、上記したような比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラックの表面に、ポリマー鎖をグラフトさせてなるカーボンブラックグラフトポリマーを、カーボンブラック成分として含有するものであるが、その配合量としては、トナー総重量に対する前記カーボンブラック含有率が12～35重量%、より好ましくは12～25重量%となるように配合することが好ましい。すなわち、カーボンブラック含有率を12重量%以上というような高含有量とすると、トナーの僅かな消費量においても十分な定着が像濃度を確保することができ、トナー消費量の削減およびこれに伴う装置のコンパクト化が可能となるためである。なお、35重量%を超えるものであると、トナー中におけるカーボンブラックの分散性は確保できるものの、結着樹脂成分量の低下から画像定着性の低下といった別の問題が生じてくるためである。

【0194】本発明の静電荷現像用トナーにおいて、上記したカーボンブラックグラフトポリマー以外の成分、すなわち、結着樹脂、ワックス成分、荷電制御剤等については特に限定されるものではなく、従来知られるトナーにおけるものと同様の成分を配合可能である。

【0195】結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロ

ジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

【0196】さらにトナーとしては、このような結着樹脂に上記したようなグラフトカーボンブラックおよびその他の添加剤を配合し、熔融混練したのち、粉碎、分級して得られる粉碎法によるもの、あるいは、重合により結着樹脂を構成する単量体を懸濁重合する際に、上記したようなグラフトカーボンブラックおよびその他の添加剤を配合し着色微粒子を得る懸濁重合法によるもの、その他、シード重合法、乳化重合法、噴霧乾燥法、マイクロカプセル法等各種の方法によって得られたものを使用することが可能である。

【0197】懸濁重合により結着樹脂成分を形成する重合性単量体としては、特に限定されるものではなく、トナーの分野において一般的に用いられている各種のビニル系単量体、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレンスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил；等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系樹脂、その他、アクリル酸、メタアクリル酸、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等を1種または2種以上組合せて用いることができる。これらのうち、スチレン系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体を主成分とするものが好ましい。

【0198】該単量体成分中に他の重合体、例えばポリエステル等を存在させてもよく、更に重合度を調整するための連鎖移動剤等公知の添加剤を適宜配合してもよい。また懸濁重合時に、架橋剤を使用してもよい。

【0199】架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコー

ルジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等のごときジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸の全てのジビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。

【0200】更に、ポリブタジエン、ポリイソブレン、不飽和ポリエステル、クロロスルホン化ポリオレフィン等も有効である。

【0201】また懸濁重合においては、懸濁粒子の安定化を図るために分散安定剤を添加することができる。分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、トラガント、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3, 3'-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4'-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2', 5, 5'-テトラメチルトリフェニルメタン-1, 1'-ジアゾビス-β-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、その他アルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、ベントナイト、水酸化チタン、水酸化トリウム、金属酸化物粉末等が用いられる。

【0202】これら分散安定剤は、結着樹脂粒子の粒子径が所定の大きさ、例えば2~20μm、好ましくは3.5~15μmとなるように、その組成や使用量を適宜調節して使用すべきものであり、例えば、水溶性高分子を用いる場合は、重合性単量体成分に対して、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%とするのが好適である。界面活性剤の場合は、重合性単量体に対して0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%とするのが好適である。

【0203】また重合に用いる重合開始剤としては、通常懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。一例を挙げると、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシ

ド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の過酸化化物系開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等がある。該重合開始剤は、重合性単量体に対して、0.01~20重量%、特に、0.1~10重量%使用されるのが好ましい。

【0204】懸濁重合により本発明に係るトナーを得るには、前記したような重合性単量体およびカーボンブラックグラフトポリマー、ならびにその他の添加物からなる組成物を、水系媒体中に添加し、攪拌して所望の粒径の液滴(重合性単量体組成物粒子)を形成して重合を行なう。この懸濁重合は、液滴の粒子径の規制を行なった後あるいは粒子径の規制を行ないながら反応を行なうことが好ましいが、特に粒子径の規制を行なった後に反応を行なうことが好ましい。この粒子径の規制は、例えば、所定の成分を水性媒体に分散させた懸濁液をT、

K、ホモミキサーにより攪拌して行なう。あるいはラインミキサー(例えばエバラムイルダー)等の高速攪拌機に1回ないし数回通過させることにより行われる。このようにして、上記液滴の粒子径が所定の大きさ、例えば0.1~500μm、好ましくは0.5~100μm、さらに好ましくは0.5~50μm程度のものとする。重合反応後、得られた黒色粒子を濾過、洗浄、乾燥を行うことによりトナー粒子を得る。また、必要に応じて、途中の工程で懸濁分散剤を除去する工程、あるいは重合粒子を凝集処理等を行う工程、また解砕等を行う工程を加えても良い。

【0205】なお、上記したような本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーを用いた場合、重合体組成物における当該カーボンブラックグラフトポリマーの配合量を比較的多くしても、前記したように良好な分散性を示しかつポリマー成分が少ないため重合性単量体組成物の粘度が著しく増大して懸濁重合が不能となるような事態は生じることはない。

【0206】また磁性トナーを得ようとする場合において添加される磁性粉としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉体、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の金属化合物の粉体等が挙げられる。

【0207】また本発明の静電荷現像用トナーに、必要

に応じて添加されるオフセット防止剤としては、特に限定されるものではないが、環状法軟化点 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ の重合体、例えば、重量平均分子量 $1000\sim 4500$ 、より好ましくは $2000\sim 6000$ 程度のポリオレフィン、いわゆるポリオレフィンワックスが用いられ得る。さらに、天然あるいは合成のパラフィンワックス類、特に融点 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ の高融点パラフィンワックス類、ステアリン酸の亜鉛塩、バリウム塩、鉛塩、コバルト塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩及びマグネシウム塩、オレフィン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、鉛塩、並びにパルチミン酸の亜鉛塩、コバルト塩、マグネシウム塩などといった脂肪酸金属塩、特に炭素数 17 以上の高級脂肪酸塩類、同様にミリシラルコールなどの高級アルコール類、ステアリン酸グリセリド、パルミチン酸グリセリド等の多価アルコールエステル類、ミリシルステアレート、ミリシルパルミテート等の脂肪酸エステル類、モンタン酸部分ケン化エステル等の脂肪酸部分ケン化エステル類、ステアリン酸、パルミチン酸、モンタン酸等の高級脂肪酸類、エチレンビスステアロイルアミド等の脂肪酸アミド及びこれらの混合物などが用いられる。

【0208】さらにまた、オフセット防止剤として、特開昭6-148936号、特開昭6-194874号および特開昭6-194877号などに記載されるような結晶性（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを使用することも可能である。結晶性（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを使用すると、耐オフセット性、離型性、流動性、帯電立ち上り性等の諸特性の向上が期待できる。

【0209】さらに電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン、モノアゾ染料、亜鉛、ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N、N-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N、N-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等が挙げられる。なお、後述するようにこのような電荷制御剤は、トナー内部に添加するよりも、外部添加する方が望ましい。

【0210】また流動化剤としては、例えば、コロイダルシリカ、疎水性シリカ、疎水性チタニア、疎水性ジルコニア、タルク等の無機微粒子、その他、ポリスチレンビーズ、（メタ）アクリル樹脂ビーズ等の有機微粒子などが用いられ得る。

【0211】このようにして得られる静電荷現像用トナーは、平均粒径が、例えば、 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $3.5\sim 15\mu\text{m}$ 程度のものであり、そして各トナー粒子中にはカーボンブラックグラフトポリマーとして配合されたカーボンブラックが均一に分散している。

【0212】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものでは

ない。なお、以下の実施例および比較例中の「部」および「%」は、特にことわらない限りすべて重量による。

【0213】合成例1：処理ポリマーの合成

ポリスチレンマクロマー（東亜合成（株）製、製品名AS-6）75部、スチレン15部、イソプロピレンオキサゾリン10部、開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）3部をトルエン150部に溶解させた。攪拌機、冷却管、 N_2 導入管および温度計を備えたセパ

10 プラフラスコに上記組成物を仕込み、 N_2 気流下に 80°C で4時間、さらに 100°C で2時間重合を行い、冷却後反応物を取り出した。その後、エバポレーター、減圧乾燥器によりトルエン溶剤を除去し処理ポリマー（1）を得た。

【0214】合成例2：カーボンブラックグラフトポリマー化

上記処理ポリマー（1）6部、カーボンブラック（pH3.1、比表面積 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $46\text{ml}/100\text{g}$ ）20部、スチレン59.2部、n-ブチルアクリレート14.8部を、攪拌機、冷却管および温度計を備えたセパ

20 プラフラスコに投入し、湿潤させた後、ジルコニア製ビーズを600部投入し、 600rpm で攪拌しながら 100°C で3時間グラフト化反応を行った後、ビーズを分離し、カーボンブラックが20%濃度の着色剤含有単量体組成物（1）を得た。

【0215】なおこの着色剤含有単量体組成物（1）中に存在するカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック量/グラフト化ポリマー量比を以下に述べるようにして調べたところ、約 $10/1$ であった。

【0216】合成例3：処理ポリマーの合成

攪拌機、冷却管、 N_2 導入管および温度計を備えたセ

30 プラフラスコにポリビニルアルコール0.2部を溶解した脱イオン水400部を仕込んだ。そこへ予め調製しておいたスチレン160部、n-ブチルアクリレート30部、グリシジルメタクリレート10部からなる重合性単量体組成物に重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド16部を溶解した混合物を仕込み、高速で攪拌して均一な懸濁液とした。次いで N_2 を吹込みながら 80°C に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行った後冷却して重合体懸濁液を得た。この重合体懸濁液を濾過、洗浄した後乾燥して反応性基としてエポキシ基を有する処理ポリマー（2）を得た。

40

【0217】合成例4：カーボンブラックグラフトポリマー化

上記処理ポリマー（2）20部と、カーボンブラック（pH3.1、比表面積 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $46\text{ml}/100\text{g}$ ）16部とをラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて 160°C 、 100rpm の条件下に混練し、冷却後粉碎してカーボンブラック含有率55.56%のカーボンブラックグラフトポリマー（2）を得た。

50

【0218】なお、カーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック量／グラフト化ポリマー量比を以下に述べるようにして調べたところ、約10／1であった。

【0219】合成例5：カーボンブラックグラフトポリマー化

合成例2においてカーボンブラック（pH3.1、比表面積40m²/g、DBP吸油量46ml/100g）に代えて、カーボンブラック（pH3.0、比表面積120m²/g、DBP吸油量58ml/100g）を用いる以外は、合成例2と全く同様の操作を行い、カーボンブラックが20%濃度の着色剤含有単量体組成物（4）を得た。

【0220】なおこの着色剤含有単量体組成物（1）中に存在するカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック量／グラフト化ポリマー量比を以下に述べるようにして調べたところ、約10／1であった。

【0221】実施例1：着色球状微粒子の合成

上記単量体組成物（1）100部に対し、開始剤としてAIBN4部を加えて溶解させた。一方、合成例1で用いたものと同様のセパラブルフラスコに、アニオン性界面活性剤ハイテノールN-08（第一工業（株）製）1部、脱イオン水897部を投入し、そこへ上記のごとく予め調製しておいた開始剤を添加した単量体組成物

（1）を仕込み、T. K. ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により8000rpmで5分間攪拌し、均一な懸濁液とした。次いでN₂を吹き込みながら60℃で4時間、さらに75℃で2時間懸濁重合反応を行い、平均粒径4μmの着色球状微粒子の懸濁液を得た。このものを固液分離し、50℃で24時間乾燥し、着色微粒子（1）を得た。

【0222】なお、得られた着色微粒子（1）におけるカーボンブラックの分散状態を調べるため、着色微粒子を包埋樹脂で硬化させた後マイクロトームにより薄片状にした後透過型電子顕微鏡にて観察したところ、カーボンブラックは着色微粒子中に均一に微分散していることが確認できた。

【0223】実施例2：着色球状微粒子の合成

上記カーボンブラックグラフトポリマー（2）54部（カーボンブラック30部）およびスチレン36.8部、n-ブチルアクリレート9.2部、および開始剤としてAIBN4部、アゾイソメチルバレロニトリル2部を混合し溶解・分散して重合性単量体組成物（2）を得た。

【0224】合成例1で用いたものと同様のフラスコに、アニオン性界面活性剤ハイテノールN-08（第一工業製薬（株）製）1部、脱イオン水897部を投入し、そこへ上記のごとく予め調製しておいた単量体組成物

（2）を仕込み、T. K. ホモミキサー（特殊機化工業（株）製）により8000rpmで5分間攪拌し、均一

な懸濁液とした。次いでN₂を吹き込みながら60℃で4時間、さらに75℃で2時間懸濁重合反応を行い、平均粒径5μmの着色球状微粒子の懸濁液を得た。このものを固液分離し、50℃で24時間乾燥し、カーボンブラック含有率30%の着色微粒子（2）を得た。

【0225】なお、得られた着色微粒子（2）におけるカーボンブラックの分散状態を調べるため、着色微粒子を包埋樹脂で硬化させた後マイクロトームにより薄片状にした後透過型電子顕微鏡にて観察したところ、カーボンブラックは着色微粒子中に均一に微分散していることが確認できた。

【0226】実施例3

実施例2において、カーボンブラックグラフトポリマー（2）の量を36部（カーボンブラック20部）、スチレンの量を50.56部、n-ブチルアクリレートの量を13.44部とした以外は実施例2と全く同様の操作を行い、カーボンブラック含有率20%の着色微粒子（3）を得た。

【0227】なお、得られた着色微粒子（3）におけるカーボンブラックの分散状態を調べるため、着色微粒子を包埋樹脂で硬化させた後マイクロトームにより薄片状にした後透過型電子顕微鏡にて観察したところ、カーボンブラックは着色微粒子中に均一に微分散していることが確認できた。

【0228】実施例4

実施例1において、単量体組成物（1）に代えて単量体組成物（4）を用いた以外は、実施例1と全く同様の操作を行ったところ、実施例1と同様にその工程上何ら不具合はなく、カーボンブラック含有率20%の着色微粒子（4）が得られた。

【0229】なお、得られた着色微粒子（4）におけるカーボンブラックの分散状態を調べるため、着色微粒子を包埋樹脂で硬化させた後マイクロトームにより薄片状にした後透過型電子顕微鏡にて観察したところ、カーボンブラックは着色微粒子中に均一に微分散していることが確認できた。

【0230】実施例5～8

上記のように得られた着色微粒子（1）～（4）に対し、疎水性シリカ（アエロジルR-792、日本アエロジル（株）製）をそれぞれ0.3%添加し、充分混合した後、樹脂コートフェライトキャリアを用い、トナー濃度2%になるように調製し混合して二成分現像剤を作成した。この現像剤をレオドライ7610（東芝（株）製）を一部改造した複写機にセットし、複写テストを行った結果、いずれも良好な黒化度を有し、カブリのない良好な画像が得られた。

【0231】比較合成例1

合成例4において、カーボンブラック（pH3.1、比表面積40m²/g、DBP吸油量46ml/100g）に代えて、カーボンブラック（pH3.5、比表面

積 $134 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）を用いる以外は合成例4と同様にして、カーボンブラックグラフトポリマー化操作を行ったところ、カーボンブラックの摩擦が激しく混練温度の制御がきかず、処理操作途中にて樹脂が劣化し焦げたような異臭が生じ、これ以上反応を進めることができなかった。

【0232】比較合成例2

合成例2において、カーボンブラック（pH3.1、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）に代えて、カーボンブラック（pH3.0、比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $55 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）を用いる以外は合成例2と全く同様の操作を行おうとしたが、600rpmの攪拌においてはモコモコした状態となりカーボンブラック20%濃度の単量体組成物を得ることができなかった。

【0233】比較例1

合成例1で用いたと同じカーボンブラック（pH3.1、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）20部に対し、フェノールテルペン共重合体10部およびスチレン56部、n-ブチルアクリレート14部、AIBN4部、アゾイソメチルバレロニトリル2部を1mm径ガラスビーズ130部と共にマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）にて4時間分散処理を行ったところ増粘が著しかった。

【0234】このものを無理に取り出し、比較用単量体組成物（1）として、実施例1における単量体組成物（1）に代えて使用し、実施例1と全く同様の操作を行ったところ、重合反応途中でカーボンブラックの凝集吐き出しが起り、安定な懸濁液は得られなかった。

【0235】合成例6：処理ポリマーの合成

エチレングリコールマクロマー（共栄社油脂（株）製、製品名041MA）75部、スチレン15部、イソプロペニルオキサゾリン15部、開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル5部をエタノール100部に溶解させた。攪拌機、冷却管、N₂導入管および温度計を備えたセパラブルフラスコに上記組成物を仕込み、N₂気流下に70℃で5時間、さらに80℃で10時間重合を行い、冷却後反応物を取り出した。その後、エバポレーター、減圧乾燥器によりエタノールを除去し処理ポリマー（A）を得た。

【0236】実施例9

上記処理ポリマー（1）15部、カーボンブラック（pH3.1、比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $46 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）100部、およびNBR65部をラボラストミルにて100℃で1時間混練反応し、得られたゴム組成物を2本ロールを通過させてゴムシートを得た。得られたゴムシートの表面観察を行ったところ、平面平滑性がありかつ光沢のあるものであった。

【0237】比較例2

実施例9におけるカーボンブラックに代えて、カーボン

ブラック（pH3.4、比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）を用いた以外は、実施例9と同様にしてゴムシートを得た。得られたゴムシートの表面観察を行ったところ、粗目状で光沢もないものであった。

【0238】実施例10

ポリメチルメタクリレートマクロマー（東亜合成（株）製、製品名AA-6）75部、スチレン15部、イソプロピレンオキサゾリン10部、開始剤としてアゾイソブチロニトリル（AIBN）3部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を配合し、重合体溶液を調製した。

【0239】カーボンブラック（pH3.1、比表面積 $63 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $52 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）100部に対し上記重合体溶液40部を配合し、湿式でのグラフト化を試みた。反応条件は攪拌下に100℃で3時間である。その結果、得られた反応液の粘度は20cpであった。

【0240】比較例3

実施例10におけるカーボンブラックに代えて、カーボンブラック（pH3、比表面積 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $54 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）を用いた以外は、実施例10と同様にして湿式でのグラフト化を行った。その結果、得られた反応液の粘度は500cp以上であった。

【0241】なお、本明細書に記載される各種特性値は、以下に示すような測定方法により測定されたものである。

【0242】比表面積

ASTMに規定されるBET法に準拠して測定された窒素吸着比表面積である。

【0243】DBP吸油量

150℃±1℃で1時間乾燥した試料20gをアブソブトメーター（Brabender社製、スプリング張力2.68kg/cm）の混合室に投入し、あらかじめリミットスイッチを最大トルクの約70%の位置に設定した混合室の回転機を回転する。同時に、自動ビューレットからDBPを一定の割合で添加し始める。終点近くになるとトルクが急速に増加してリミットスイッチが切れるので、それまでに添加したDBP量よりDBP吸油量を次式により求める。

$$\text{DBP吸油量 (ml/100g)} = \frac{\text{添加DBP量 (ml)}}{\text{試料量 (20g)}} \times 100$$

カーボンブラック量/グラフト化ポリマー量比

（a）遠心分離工程

使用機器：日立 CP60E

使用ローター：P50A2T

使用チューブ：40PAチューブ 35ml

グラフト化処理後のカーボンブラックグラフトポリマー原液を、メチルイソブチルケトンで10倍に希釈し、チューブに約27g入れて遠心処理（40000rpm、

30分間)を施す。次に上澄液(グラフトしなかったポリマー)と沈殿物(グラフトカーボンブラック)とをデカンテーションにより素早く分離する。分離された沈降物は室温にて24時間で乾燥する。

【0244】(b)熱天秤工程

使用装置：島津 TGA-50H

昇温条件：窒素雰囲気中 室温→600℃(昇温速度20℃/分)600℃で10分間保持。600℃到達後3分後に空気に切り替え。

【0245】空気雰囲気中 600℃→1000℃(昇温速度20℃/分) 10

乾燥した試料を白金セルに約20mg入れて測定開始する。最初は窒素雰囲気中でポリマー成分を熱分解させ、その後空気雰囲気中でカーボンブラックを燃焼させる。窒素雰囲気中での重量減少分をポリマー由来、空気雰囲気中での重量減少分をカーボンブラック由来として、カーボンブラック量/グラフト化ポリマー重量比率を算出する。

【0246】

【発明の効果】本発明に係るカーボンブラックグラフト 20
ポリマーは、カーボンブラック成分重量に対するグラフト化ポリマー成分重量が比較的少ない、すなわち、高いカーボンブラック含有量を有するものであるにもかかわらず、各種樹脂、ゴム、溶液等の目的媒体において良好

な分散性を示すものである。従って、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーを用いれば、各種組成物ないし配合物において、良好な分散性をもって高濃度にカーボンブラックを配合でき、かつ当該組成物ないし配合物の電気抵抗特性、帯電特性、機械的強度等の所得性を所望のものとすることができる。

【0247】また本発明に係る静電荷像現像用トナーは、カーボンブラック含有率を高める、例えば15重量%以上というような高含有量としても、カーボンブラックの分散性は良好なものとなり、電気抵抗性、帯電特性といったトナー特性は良好なものである。このように、トナーにおけるカーボンブラック含有率を高濃度としても所望の特性が発揮できるため、トナーの僅かな消費量においても十分な定着画像濃度を確保することができ、トナー消費量の削減およびこれに伴う装置のコンパクト化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(e)は、本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの製造において用いられるブロックないしグラフト型重合体の各種構造例を模式的に示す図であり、また(f)は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を模式的に示す図である。

【図 1】

